

三元乙丙橡胶汽车门框密封条析出物分析与胶料配方优化

郝伟刚¹, 姚松¹, 李春雷¹, 赵文婧¹, 张宝正^{2,3}

(1. 诺博橡胶制品有限公司, 河北 保定 072550; 2. 长城汽车股份有限公司技术中心, 河北 保定 071000;

3. 河北省汽车工程技术研究中心, 河北 保定 071000)

摘要: 分析三元乙丙橡胶 (EPDM) 汽车门框密封条析出物产生的原因, 研究密封条胶料配方改进方案。红外光谱分析得出, 析出物为加工助剂L-24和少量喷涂材料的混合物, 不含聚乙二醇 (PEG-4000)。加工助剂L-24用量由4份减至2份的胶料硫化特性变化不大, 门尼粘度提高, 物理性能和耐热老化性能变化不大, 满足企业标准要求; 密封条在存放和使用过程中未出现析出物。EPDM汽车门框密封条胶料加工助剂L-24用量不宜超过2份, 或与润滑剂并用。

关键词: 汽车门框密封条; 三元乙丙橡胶; 析出物; 加工助剂; 聚乙二醇; 喷涂材料; 红外光谱; 配方优化

汽车密封条是一种特殊的密封制品, 其利用高弹性与车身为主的耦合体组合, 以实现介质密封 (如防水、防尘、挡风) 和环境隔离 (如减振、降噪、保温、隔热)。不同汽车密封条装配于车身不同部位, 以独立元件形式发挥作用, 性能各异^[1]。随着汽车工业的发展, 人们对汽车饰件的功能提出了更高的要求。汽车密封条不仅应具有密封性, 还应具有装饰作用, 达到美观要求 (如植绒和喷涂)^[2]。经喷涂的汽车密封条表面应光滑、均匀、洁净且无色差, 不能出现气泡、起皮、堆积、斑点以及影响密封性的伤痕等质量缺陷^[3]。

我公司制备的一款与中档运动型多用途汽车配套的三元乙丙橡胶 (EPDM) 汽车门框密封条 (表面喷涂亚光黑色喷涂材料), 在冬季存储超过 10 d 后, 密封条表面析出大量白色蜡状物质。密封条刚生产时未发生该现象, 但随着存储时间延长, 析出物逐渐增多, 严重影响产品的外观和质量。

本工作分析 EPDM 汽车门框密封条表面析出物产生的原因, 探讨密封条胶料配方改进方案, 为解决此类问题提供借鉴经验。

1 实验

1.1 原材料

三元乙丙橡胶 (EPDM), 牌号 S552, 韩国 SK 综合化学公司产品; 活性氧化锌, 牌号 630, 台湾陆昌化工有限公司产品; 硬脂酸, 牌号 SA-1801, 嘉里油脂化学工业 (天津) 有限公司产品; 加工助剂 L-24, 昆山亚特曼化工有限公司产品; 聚乙二醇 (PEG-4000), 天津鹏升精细化工有限公司产品; 石蜡油, 牌号 P-3002, 北京艾迪尔复合材料有限公司产品; 硫化剂 S-80, 台翔橡胶 (深圳) 有限公司产品; 吸湿剂 GR, 德国 Kettlitz-Chemie 公司产品; 喷涂材料 WT-91-023, 斯塔尔 (苏州) 精细化工有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

160 L 密炼机, 大连橡胶塑料机械股份有限公司产品; 22 英寸 (558.8 mm) 和 24 英寸 (609.6 mm) 开炼机, 威福兴机械 (上海) 有限公司产品; YS-75-150D 型密炼机、YS-MR-18 型和 YS-MR-22 型开炼机, 宜兴阳昇机械有限公司产品; $\Phi 90/\Phi 75$ 挤出机, 北京天朗橡塑设备有限公司产品; TENSOR 27 型红外光谱仪, 德国布鲁克光谱仪

器公司产品。

1.3 胶料配方

经测试,确定密封条析出物的熔点在 50~55 °C 之间。加热密封条至 60 °C 以上时,析出物消失。密封条胶料中加工助剂 L-24 的熔点为 49~55 °C, PEG-4000 的熔点为 50~60 °C,与析出物熔点接近。同时进一步分析,EPDM 为非极性橡胶,其与配合剂和极性橡胶的相容性较差,加工性能不佳,因此在 EPDM 胶料中常添加加工助剂。加工助剂 L-24 主要起润滑作用,与 EPDM 不相容,其通过迁移到胶料表面产生润滑效果,以改善胶料的挤出和注射成型性能^[4]。因此,本研究考察加工助剂 L-24 和 PEG-4000 对密封条析出物的影响。胶料配方见表 1, 1[#] 配方为生产配方,添加加工助剂 L-24 和 PEG-4000, 2[#] 配方未添加加工助剂 L-24, 3[#] 配方未添加 PEG-4000。

表 1 胶料配方 份

组 分	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
EPDM	100	100	100
填料	245	245	245
氧化锌	6	6	6
硬脂酸	2	2	2
加工助剂 L-24	4	0	4
PEG-4000	3	3	0
石蜡油	91	91	91
硫化剂	1.7	1.7	1.7
促进剂	5.7	5.7	5.7
吸湿剂 GR	10	10	10

1.4 制备工艺

胶料混炼分 4 段进行。

一段混炼在 160 L 密炼机中进行混炼,密炼室初始温度 80 °C,转子转速 40 r·min⁻¹。混炼工艺为:生胶、氧化锌、硬脂酸、加工助剂 L-24、PEG-4000 $\xrightarrow{30s}$ 2/3 填料与 61 份石蜡油,转子转速降至 30 r·min⁻¹ $\xrightarrow{30s}$ 剩余 1/3 填料和 30 份石蜡油 \rightarrow 排气(120 °C) \rightarrow 排胶(150 °C)。

二段混炼在 558.8 mm 与 609.6 mm 开炼机上进

行。混炼工艺为:一段混炼胶 \rightarrow 在 609.6 mm 开炼机上薄通 $\xrightarrow{40s}$ 在 558.8 mm 开炼机上混炼均匀 \rightarrow 下片 \rightarrow 停放待用。

三段混炼在 YS-75-150D 型密炼机中进行,密炼室初始温度 50 °C,转子转速 32 r·min⁻¹。混炼工艺为:1/2 二段混炼胶 $\xrightarrow{50s}$ 硫化剂和促进剂 \rightarrow 剩余 1/2 二段混炼胶 $\xrightarrow{50s}$ 排气 \rightarrow 排胶(80 °C)。

四段混炼在 YS-MR-18 型与 YS-MR-22 型开炼机上进行。混炼工艺为:三段混炼胶在 YS-MR-22 型开炼机上混炼 $\xrightarrow{150s}$ 下片 \rightarrow 在 YS-MR-18 型开炼机上混炼均匀 \rightarrow 停放 4 h。

混炼胶在 $\Phi 90/\Phi 75$ 型挤出机中挤出,再进行微波硫化、热风硫化、水冷、等离子处理、喷涂、固化、冷却、打码、打孔、收容,制成密封条。

1.5 性能测试

红外光谱测试按照 JY/T 001—1996 进行,胶料物理性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

在 8 °C 下停放 15 d 后,1[#] 配方和 3[#] 配方胶料表面析出白色蜡状物质,2[#] 配方胶料表面无析出物。对加工助剂 L-24、PEG-4000、喷涂材料以及 1[#] 配方和 3[#] 配方胶料的析出物这 5 种试样进行红外光谱测试。5 种试样的红外光谱如图 1~5 所示。

从图 1~5 可以看出:1[#] 配方与 3[#] 配方胶料析出物的光谱吸收峰基本吻合,可以推断 2 种析出物的组分基本一致;析出物与加工助剂 L-24 光谱在波数 2916 cm⁻¹, 2848 cm⁻¹ 和 1463 cm⁻¹ 附近出现—CH₂ 吸收峰,在波数 719 cm⁻¹ 附近出现—(CH₂)_n 吸收峰;析出物与喷涂材料光谱在波数 1261 cm⁻¹ 和 2962 cm⁻¹ 附近出现—CH₃ 吸收峰,在波数 1092 cm⁻¹ 和 1018 cm⁻¹ 附近出现 S—O—Si 吸收峰,在波数 799 cm⁻¹ 附近出现 Si—C 吸收峰;析出物与 PEG-4000 光谱的吸收峰差别较大。

因析出物取样时采用壁纸刀片刮密封条表面,试样会携带部分喷涂材料。通过红外光谱分析,可以推断析出物组分为加工助剂 L-24 与少量喷涂材料的混合物,不含 PEG-4000。

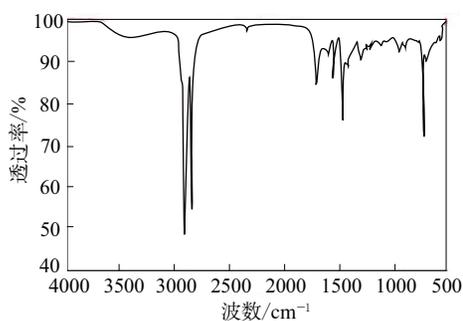


图1 加工助剂 L-24 的红外光谱

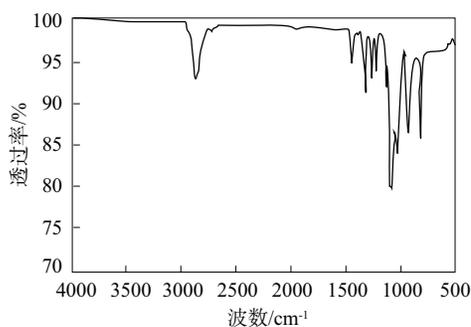


图2 聚乙二醇 PEG-4000 的红外光谱

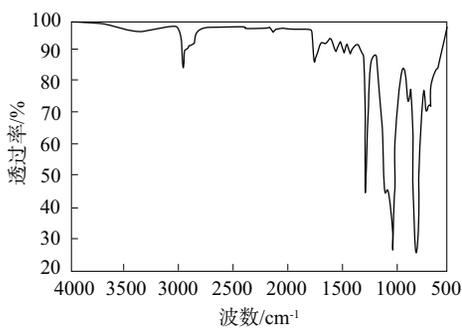


图3 喷涂材料的红外光谱

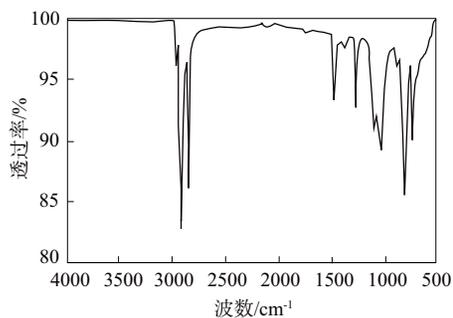


图4 1# 配方胶料析出物的红外光谱

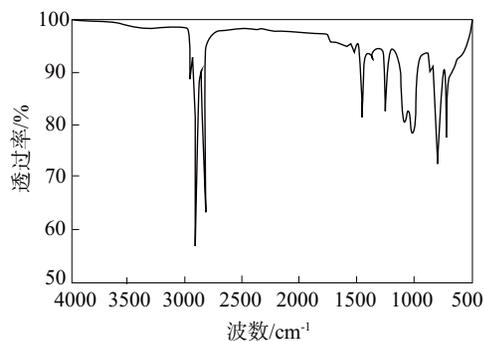


图5 3# 配方胶料析出物的红外光谱

2.2 配方改进

根据上述结果,本工作对密封条胶料配方进行了改进,将1#配方的加工助剂L-24用量由4份减至2份。配方改进前后胶料性能见表2。

从表2可以看出:与改进前配方胶料相比,改进后配方胶料硫化特性相当,物理性能和耐热老化

表2 配方改进前后胶料性能

项目	4# 配方 (改进配方)	1# 配方 (生产配方)	企业标准
硫化仪数据 (180 °C)			
$M_L / (N \cdot m)$	0.23	0.21	0.11~0.31
$M_H / (N \cdot m)$	1.15	1.08	0.90~1.40
t_{10} / min	0.50	0.48	0.37~0.63
t_{90} / min	1.85	1.93	1.17~2.50
门尼焦烧时间 (125 °C)			
t_5 / min	4.47	4.18	3.75~5.42
$\Delta t_{30} / \text{min}$	2.57	2.73	2~3.5
硫化胶性能 (160 °C × 12 min)			
邵尔 A 型硬度/度	73	74	70~75
300% 定伸应力/MPa	8.02	7.68	—
拉伸强度/MPa	8.2	8.3	≥ 7.0
拉断伸长率/%	317	314	≥ 250
70 °C × 24 h 压缩永久 变形/%	31.5	36.8	≤ 50
70 °C × 70 h 热空气老化后			
邵尔 A 型硬度变化/度	0	+4	0~+5
拉伸强度变化率/%	+5.00	+1.39	-15~+15
拉断伸长率变化率/%	-16.26	-16.29	-25~0
室温下停放 30 d	无析出物	有析出物	

性能变化不大,均满足企业标准要求;改进后配方胶料在室温下停放 30 d 后表面无任何析出物。经多次试生产,改进后配方胶料制备的密封条在停放和使用中均未出现析出物。

3 结语

对于使用加工助剂 L-24 的 EPDM 汽车门框密封条的胶料,在满足混炼工艺要求的情况下,建议加工助剂 L-24 的用量不超过 2 份,或与润滑剂并用,以避免单一加工助剂过量而导致析出。

参考文献:

- [1] 朱盛镭, 寿建华, 王红英. 车用密封条的发展[J]. 汽车与配件, 1996(14): 14-16.
- [2] 蔡建华, 刘伟华. 汽车密封条在线喷涂技术[J]. 橡胶工业, 2006, 53(2): 95-98.
- [3] 王琳, 郭恒如, 杨颖萍, 等. 轿车密封条表面涂层耐磨性检测方法[J]. 汽车工程师, 2013(9): 48-51.
- [4] 唐斌, 李晓强, 王进文. 乙丙橡胶应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社. 2005: 124-127.

Analysis on the Migrated Substances of EPDM Car Door Seals and Formulation Optimization

Hao Weigang¹, Yao Song¹, Li Chunlei¹, Zhao Wenjing¹, Zhang Baozheng^{2,3}

(1. Nuobo Rubber Production Co., Ltd., Baoding 072550, China; 2. Technology Center, Great Wall Motor Company, Baoding 071000, China; 3. Hebei Automotive Engineering Technology Research Center, Baoding 071000, China)

Abstract: In this study, the reasons for substances migrating to the surface of EPDM car door seal were analyzed and the formulation was improved. Through FTIR analysis, main migrated substance was identified to be processing aid L-24 and the rest was small amount chemicals from coating composition. It did not contain any PEG(PEG-4000). In the improved formulation, the addition level of L-24 was reduced from 4 phr to 2 phr. It was found that the curing characteristics of the compound changed little, the Mooney viscosity increased, and the physical properties and heat aging resistance of the vulcanizates were kept unchanged, which met the requirements of the enterprise standard. The testing results showed that no migrated substance was detected during the storage and application of the improved door seal. It was recommended to use L-24 at the addition level not exceeding 2 phr or with a lubricant.

Keywords: car door seal; EPDM; migrated material; processing aid; PEG; coating material; infrared spectroscopy; formulation optimization



信息·资讯

雷亚特公司导电炭黑项目投产

日前,位于江西九江的雷亚特导电炭黑有限公司年产5000 t特种导电炭黑项目投产。该导电炭黑是以化肥工业废渣为原料、经特殊工艺改性处理制得的,可广泛用于防静电橡塑制品,替代进口同类产品。

鲁迪